

#3
02/5/3001
PATENT 5000-1-185



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Jeong-Hyun OH; Mi-Kyung LEE
SERIAL NO. : Unassigned
FILED : Herewith
FOR : METHOD FOR PRODUCING HIGH PURITY SILICA
GLASS USING SOL-GEL PROCESSING

PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

Dear Sir:

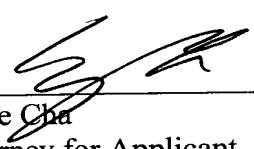
Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Republic of Korea	1999-68274	December 31, 1999

To perfect Applicant's claim to priority, certified copies of the above listed prior filed Application is enclosed.

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,



Steve Cha
Attorney for Applicant
Registration No. 44,069

KLAUBER & JACKSON
411 Hackensack Avenue
Hackensack, NJ 07601
(201)487-5800

gum

1998

10639 U.S. PRO
09/150510



대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1999년 제 68274 호
Application Number

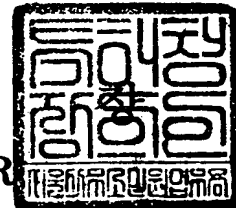
출원년월일 : 1999년 12월 31일
Date of Application

출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s)

2000 년 11 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0030
【제출일자】	1999. 12. 31
【국제특허분류】	C03B
【발명의 명칭】	솔 -젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법
【발명의 영문명칭】	FABRICATION METHOD OF HIGH PURITY SILICA GLASS BY SOL-GEL PROCESS
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이건주
【대리인코드】	9-1998-000339-8
【포괄위임등록번호】	1999-006038-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오정현
【성명의 영문표기】	OH, Jeong Hyun
【주민등록번호】	660522-1901323
【우편번호】	702-022
【주소】	대구광역시 북구 복현2동 260 복현우방타운 105동 1102호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이미경
【성명의 영문표기】	LEE, Mi Kyung
【주민등록번호】	720330-2177515
【우편번호】	425-022
【주소】	경기도 안산시 고잔2동 주공아파트 904동 201호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이건주 (인)

【수수료】

【기본출원료】	15	면	29,000	원
【가산출원료】	0	면	0	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	6	항	301,000	원
【합계】	330,000	원		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 본 발명은 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법에 있어서, 탈이온수에 플루오린 화합물과 분산제를 섞어 혼합 수용액을 만드는 혼합 수용액 제조 과정; 상기 과정에서 제조된 혼합 수용액에 발연 실리카를 투입하여 혼합하는 혼합 과정; 상기 혼합 과정에서 제조된 혼합물을 믹싱하여 솔을 형성하는 분산 과정; 상기 분산 과정을 거친 솔을 상온에서 숙성시켜 실리카 입자를 안정화시키는 숙성 과정; 및 상기 솔에 함유된 기포를 제거하고 젤화제를 첨가하는 기포 제거 과정을 포함하여 구성함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법을 제공한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

솔-젤, 플루오린 화합물, 분산제

【명세서】**【발명의 명칭】**

솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법{FABRICATION METHOD OF HIGH PURITY SILICA GLASS BY SOL-GEL PROCESS}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법을 나타낸 흐름도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

102 : 탈이온수

104 : 플루오린 화합물

106 : 분산제

202 : 발연 실리카

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 실리카 글래스의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스의 제조 방법에 관한 것이다.

<6> 반도체 제조용 포토마스크나 광섬유와 같이 고순도의 유리 제품을 만드는 원재료가 되는 실리카 글래스(Silica glass)는 천연 석영 공법이나 합성 석영 공법 혹은 솔-젤 공법에 의해 제조된다.

- <7> 특히, 상기 솔-젤 공법은 출발 물질(Start material)에서부터 순도가 보정되어 분자 단위의 순도와 균일성을 가질 수 있으며, 다른 제조 방법들과는 달리 액상법이므로 생산성이 높고 제품의 조성 및 구조 등을 비교적 자유롭게 조절할 수 있다. 또한, 상기 솔-젤 공법은 소결 과정을 제외한 대부분의 과정이 저온에서 이루어지므로, 경제성도 높은 제조 공법이다.
- <8> 이러한 솔-젤 공법에 의한 실리카 글래스 제조 과정은 미국 특허번호 제5,240,488호 'Manufacture of vitreous silica product via a sol-gel process using a polymer additive' 등에 상세히 개시되어 있다.
- <9> 솔-젤 공법에 의한 실리카 글래스 제조 방법에 있어서, 솔이 젤로 변화될 때 온도, 조성, 압력, 산성도 및 용매 등 여러 가지 인자들이 상호 연관되어 젤의 강도 및 건조시 균열에 영향을 미친다. 젤의 강도 및 건조시 균열 여부는 실리카 글래스의 성형성 및 품질에 결정적인 요소이므로, 젤의 유연성 및 강도를 동시에 만족하면서도 건조시 균열 현상을 막을 수 있는 제조 방법을 찾기 위한 노력이 계속되고 있다.
- <10> 미국 특허 번호 제5,240,488호 'Manufacture of vitreous silica product via a sol-gel process using a polymer additive'에는 발연 실리카(Fumed silica)를 염기성 영역에서 분산시켜 솔을 형성한 후 여기에 폴리머(polymer)를 첨가하고, 이를 젤화시켜 실리카 글래스를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 젤 건조중의 균열을 억제함과 동시에 유기 바인더의 첨가로 인해 발생했던 최종 생산물의 탄소 잔류를 줄임으로써 대형 실리카 글래스의 제조를 가능케 하였으나, 아직도 습윤 젤의 강도는 약하여 제조 과정 중 파손의 위험을 안고 있었다.

<11> 한편, 솔-젤 공법에 있어서 실리카의 굴절을 및 열팽창 계수를 낮추고 실리카 글래스의 고온에서의 점도를 낮추기 위해 플루오린 화합물이 첨가되었다. 상기 플루오린 화합물은 산성 물질로서, 알콕사이드를 이용한 폴리머릭 솔(polymeric sol)이나 실리카 입자를 이용한 파티큘레이트 솔(particulate sol)에 젤화제로 쓰이며, 이들 솔들은 수소 이온 농도가 낮은 산성 영역에서 분산된 것들이다. 종래 플루오린 화합물을 염기성 영역에서 분산된 솔에 사용하지 못한 이유는, 염기성 영역에서 분산된 솔에 플루오린 화합물을 젤화제로 첨가할 경우 솔의 수소 이온 농도가 낮아지면서 급격한 젤화가 일어나기 때문이었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 목적은 플루오린 화합물이 첨가 되면서도 건조시 균열은 최대한 억제하고 성형성은 높여 장대형의 실리카 글래스를 제조할 수 있는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법을 제공하는데 있다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 염기성 영역 내에서도 플루오린 화합물이 첨가된 파티큘레이트 솔의 제조를 가능케하여 습윤 젤의 강도를 보강함으로써 건조시 균열 현상을 최소화할 수 있는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법을 제공하는데 있다.

<14> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법에 있어서, 탈이온수에 플루오린 화합물과 분산제를 섞어 혼합 수용액을 만드는 혼합 수용액 제조 과정; 상기 과정에서 제조된 혼합 수용액에 발연 실리카

를 투입하여 혼합하는 혼합 과정; 상기 혼합 과정에서 제조된 혼합물을 믹싱하여 슬을 형성하는 분산 과정; 상기 분산 과정을 거친 슬을 상온에서 숙성시켜 실리카 입자를 안정화시키는 숙성 과정; 및 상기 슬에 함유된 기포를 제거하고 젤화제를 첨가하는 기포 제거 과정을 포함하여 구성함을 특징으로 하는 슬-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법을 제공한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- <16> 도 1은 본 발명에 따른 슬-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법을 나타낸 흐름도이다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 슬-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법은, 혼합 수용액 제조 과정(Premix solution fabrication, 100), 혼합 과정(Mixing, 200), 분산 과정(Dispersion, 300), 숙성 과정(Aging, 400), 기포 제거 과정(500), 몰딩 과정(Molding, 600), 젤 숙성 과정(Gel aging, 700), 디몰딩 과정(Demolding, 800), 건조 과정(Dry, 900), 저온 열처리 과정(Low heat treatment, 1000) 및 소결 과정(sintering, 1100)의 순서로 이루어진다.
- <17> 먼저, 본 발명은 슬-젤 공법을 이용하여 고순도 실리카 글래스를 제조하는 방법에 있어서, 종래 탈이온수(Deionize Water)와 발연 실리카의 혼합 수용액(Premix solution)

에 결합제(Binder)로서 폴리머를 첨가하던 방식과는 달리, 플루오린 화합물을 첨가하여 혼합 수용액을 제조하고, 상기 혼합 수용액에 발연 실리카를 혼합한 후 염기성 조건 하에서 분산을 행하고 이를 숙성시켜 솔을 형성한 후, 여기에 젤화제를 넣어 젤로 변화시키는 방식을 사용한다. 그 특징이 있음을 밝혀 둔다.

<18> 상기 혼합 수용액 제조 과정(100)은 탈이온수(102)에 플루오린 화합물(104)과 분산제(106)를 섞어 혼합 수용액을 만드는 과정이다. 상기 혼합 수용액 제조 과정(100)은 플루오린 화합물(104)을 분산된 솔에 직접 첨가할 경우 발생할 수 있는 급격한 젤화를 방지하기 위한 과정이다. 상기 플루오린 화합물(104)로는 NH_4F , $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ 혹은 HF 를 사용한다. 상기 분산제(106)로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(Tetramethylammonium hydroxide)를 사용한다. 상기 분산제(106)는 혼합물의 수소 이온 농도를 10 ~ 13이 되게 하여 실리카 입자의 분산성을 높인다. 상기 혼합 수용액 제조 과정(100)에 첨가되는 플루오린 화합물(104)의 양을 조절함으로써 실리카 글래스에 첨가되는 플루오린의 양을 용이하게 조절할 수 있다.

<19> 상기 혼합 과정(200)은 혼합 수용액 제조 과정(100)에서 제조된 혼합 수용액에 발연 실리카(202)를 투입하여 혼합하는 과정이다. 상기 발연 실리카(202)의 혼합비는 40 ~ 60wt%이다.

<20> 상기 분산 과정(300)은 상기 혼합 과정(200)에서 제조된 혼합물을 믹싱하여 솔을 형성하는 과정이다. 상기 분산 과정(300)은 고전단 믹서(high shear mixer) 내에서 행해진다. 상기 분산 과정(300) 후에는 초음파 분쇄 및 원심 분리 작업 등을 통해 솔 입자의 균일성 보강 및 불순물을 제거하는 과정을 추가한다.

<21> 상기 숙성 과정(400)은 상기 분산 과정(300)을 거친 솔을 상온에서 일정 시간 숙성

시켜 솔 내의 실리카 입자를 안정화시키는 과정이다.

<22> 상기 기포 제거 과정(500)은 숙성된 솔에 함유된 기포를 제거하고, 젤화제(502)를 첨가하는 과정이다. 상기 젤화제(506)는 솔의 산성도를 조절하여 솔의 젤화가 일어나게 함으로써 젤화 시간을 단축하고, 습윤젤의 강도를 더욱 보강한다. 상기 젤화제(502)로는 포름산 메틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸 중 하나 이상을 사용한다.

<23> 상기 몰딩 과정(600)은 상기 기포 제거 과정(500)을 거친 솔을 일정한 형태를 가진 몰드에 넣고 중합 반응 및 젤화시키는 과정이다. 상기 몰드로는 코어 로드(core rod)와 같은 봉 모양의 성형물을 형성하기 위해 원통 모양의 몰드를 사용하며, 오버자케팅 튜브(overjacketing tube)나 서브스트레이트 튜브(substrate tube)와 같은 튜브형 성형물을 형성하기 위해서는 중심봉이 추가로 사용된다.

<24> 상기 젤 숙성 과정(700)은 상기 몰드 내에서 성형물을 숙성(aging)시켜 습윤젤의 강도를 증진시키는 과정이다.

<25> 상기 디몰딩 과정(800)은 상기 습윤젤을 몰드로부터 분리하는 과정이다. 상기 디몰딩 과정(800)은 습윤젤의 손상을 방지하기 위해 수조 내에서 수압을 이용하여 행하기도 한다.

<26> 상기 건조 과정(900)은 디몰딩 과정(800)에 의해 몰드로부터 분리된 습윤젤을 항온 항습 챔버 등을 이용하여 건조시킴으로써 건조젤을 형성하는 과정이다.

<27> 상기 저온 열처리 과정(1000)은 형성된 건조젤을 염소, 수소, 산소 등의 가스를 공급하면서 열처리하여, 상기 건조젤 내의 잔류 수분 및 유기물을 분해하고, 금속성 불순물과 수산화(OH)기 등을 제거하는 과정이다. 상기 저온 열처리 과정(1000)은 상술한 바

와 같이 건조젤 내의 불순물을 제거하는 과정이므로, 정제(purification) 과정이라 부르기도 한다.

<28> 상기 소결 과정(1100)은 저온 열처리 과정(1000)을 거친 건조젤을 고온에서 소결시켜 유리화함으로써, 최종적으로 얻고자 하는 고순도 실리카 글래스를 생산하는 과정이다. 상기 소결 과정(1100)은 유기물 처리된 건조젤을 헬륨(He)가스 분위기하의 소결로 내에서 상하로 이동하는 퍼니스(furnace)를 이용하여 1400℃ 정도까지 가열함으로써 이루어진다. 상기 소결 과정(1100)을 마치게 되면, 비로소 장대형의 고순도 실리카 글래스를 얻게 된다. 본 발명의 실리카 글래스에는 고온에서 실리카 글래스의 점도를 낮추는 플루오린 화합물이 첨가되어 있으므로, 오버자케팅과 같은 고온 열처리 접합 공정에서 걸리는 시간 및 비용을 줄일 수 있다.

<29> < 실시예 1 >

<30> 탈이온수 2,825g에 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 25wt% 수용액 375cc와 NH_4F 를 혼합하고, 여기에 발연 실리카(Degussa사 Aerosil-OX50) 3000g을 투입한 후, 고전단 믹서 내에서 분산시켜 슬을 형성시킨다.

<31> 이어, 상기 슬을 꺼내어 18℃에서 10시간 숙성시킨 후, 숙성된 슬 5000g을 계량하여 진공 펌프를 이용하여 슬 내의 기포를 제거하고, 여기에 락트산 에틸 95cc를 첨가 혼합한다.

<32> 다음, 상기 슬에 대한 기포 제거를 다시 행한 후, 몰드에 부어 성형한다. 몰드에서 성형된 습윤젤을 디몰딩하여 30℃, 75%RH(상대습도) 항온항습 챔버 내에서 건조시켜 건

조젤을 만든다. 이어, 상기 건조젤에 남아 있는 수분과 첨가제를 제거하기 위하여 50℃/hr의 승온 속도로 300 ~ 600℃까지 승온하여 3시간동안 열처리를 행한다.

<33> 열처리가 끝난 건조젤을 소결로 내에 장착하고, 100℃/hr의 승온 속도로 900℃까지 승온하여 2시간 유지시킨다. 이때, 상기 소결로 내부로는 염소 가스를 공급하여 건조젤 내의 잔류 수산(OH)기를 제거한다. 이어, 헬륨(He) 분위기하에서 100℃/hr의 승온 속도로 1400℃까지 승온하여 1시간 유지하면, 고순도의 실리카 글래스를 수득한다.

<34> < 실시예 2 >

<35> 상기 실시예 1의 술에 가소제(plasticizer)로서 글리세린(Glycerin) 30g을 첨가한다. 이후 진행되는 과정은 실시예 1과 같다.

<36> < 실시예 3 >

<37> 탈이온수 2,825g에 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 25wt% 수용액 375cc와 $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ 를 혼합하고, 여기에 발연 실리카(Degussa사 Aerosil-OX50) 3000g을 투입한 후, 고전단 믹서 내에서 분산시켜 술을 형성시킨다.

<38> 이어, 상기 술을 꺼내어 18℃에서 10시간 숙성시킨 후, 숙성된 술 5000g을 계량하여 진공 펌프를 이용하여 술 내의 기포를 제거하고, 여기에 락트산 에틸 95cc를 첨가 혼합한다. 이후 진행되는 과정은 상기 실시예 1과 같다.

<39> < 실시예 4 >

<40> 상기 실시예 3의 술에 글리세린 30g을 첨가한다. 이후 진행되는 과정은 실시예 3과 같다.

【발명의 효과】

<41> 본 발명의 실시예에 따른 술-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법은 저순도의 발연 실리카를 이용하여 고순도의 실리카 글래스를 제조할 수 있으며, 충분한 습윤 젤의 강도를 확보할 수 있어 보다 대형화된 실리카 글래스를 제조할 수 있는 효과가 있다.

<42> 또한, 본 발명의 실시예에 따른 술-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법은 플루오린 화합물을 직접 술에 첨가하지 않고 혼합 수용액을 미리 제조한 후 술에 첨가하므로, 술의 분산능은 그대로 유지하면서도 술의 급격한 젤화 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법에 있어서,

탈이온수에 플루오린 화합물과 분산제를 섞어 혼합 수용액을 만드는 혼합 수용액 제조 과정;

상기 과정에서 제조된 혼합 수용액에 발연 실리카를 투입하여 혼합하는 혼합 과정;

상기 혼합 과정에서 제조된 혼합물을 믹싱하여 솔을 형성하는 분산 과정;

상기 분산 과정을 거친 솔을 상온에서 숙성시켜 실리카 입자를 안정화시키는 숙성 과정; 및

상기 솔에 함유된 기포를 제거하고 젤화제를 첨가하는 기포 제거 과정을 포함하여 구성함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 혼합 수용액 제조 과정의 플루오린 화합물로는 NH_4F 를 사용함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 혼합 수용액 제조 과정의 플루오린 화합물로는 $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ 를 사용함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 혼합 수용액 제조 과정의 플루오린 화합물로는 HF를 사용함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 혼합 과정의 분산제로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 사용함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

상기 기포 제거 과정의 젤화제로는 포름산 메틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸 중 하나를 사용함을 특징으로 하는 솔-젤 공법을 이용한 고순도 실리카 글래스 제조 방법.

【도면】

【도 1】

